

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-171014

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 7 月 9 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02				
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
C 0 8 K 3/22	K J R	7167-4J		
D 0 1 F 6/84	3 0 2 Z	7199-3B		
	3 0 5 B	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-343820	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 12 月 26 日	(72) 発明者	青山 雅俊 静岡県三島市4845番地 (町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
		(72) 発明者	吉田 実 静岡県三島市4845番地 (町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
		(72) 発明者	鈴木 勝 静岡県三島市4845番地 (町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも一つのスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基をもつ化合物を共重合してなる芳香族ポリエステルと酸化ジルコニウム粒子からなるポリエステル組成物。

【効果】 粒子の分散性が優れ、成形時のポリマフィルタの目詰りがなく、耐摩耗性に優れたフィルムまたは繊維を製造しうるポリエステル組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つのスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基をもつ化合物を共重合してなる芳香族ポリエステル（A）と酸化ジルコニウム粒子（B）とからなるポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フィルムあるいは繊維を製造するための改良されたポリエステル組成物に関する。

【0002】 さらに詳しくは、ポリマ中での酸化ジルコニウム粒子の分散性に優れたフィルムあるいは繊維を得るのに適したポリエステル組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】 一般に熱可塑性ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは優れた力学特性を有しており、フィルム、繊維などの成形品として広く用いられている。通常、該ポリエステルは、成形品に易滑性を付与する目的でポリエステル中に不活性無機粒子を含有せしめ、成形品の表面に凹凸を付与する方法が行なわれている。このような不活性無機粒子としては種々あるが、一般に不活性無機粒子は該ポリエステルとの親和性に欠け、耐摩耗性に劣るといった問題があった。

【0004】 従来からこの問題を解決すべく、粒子の表面処理の検討がなされており、例えば、特開昭63-221158号公報や特開昭63-280763号公報（コロイダルシリカ粒子表面をグリコール基で改質する）、特開昭63-312345号公報（コロイダルシリカ粒子表面をカップリング剤で改質する）、特開昭62-235353号公報（炭酸カルシウム粒子をリン化合物で表面処理する）などが提案されている。

【0005】 しかしながら、このような公知の方法をもってしても、磁気テープのように繰り返し摩擦使用されるような場合は、粒子の脱落を生じ、いまだ不十分である。また、もう一つの問題点として、ポリエステル中に不活性無機粒子を添加する方法は、該粒子がポリエステル中で凝集してしまうという問題があった。ポリエステルの成形時には、該ポリエステルをポリマフィルタで濾過することにより、粗大粒子、凝集粒子などを除去することが一般的に行なわれているが、ポリエステル中の凝集粒子が多く存在する場合、該ポリマフィルタの寿命が短くなり、生産性を著しく低下させる結果となる。さらに、例えば該ポリマフィルタで除去しきれない凝集粒子がフィルム中に存在した場合、フィルム表面に粗大突起が形成され、コンデンサ用フィルムにおいては電気特性に悪影響を及ぼしたり、磁気テープ用フィルムにおいてはドロップアウトを引き起す原因となり、フィルム品質を損ねてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記した従来

技術の問題点を解決し、耐摩耗性および粒子の分散性に優れたフィルムあるいは繊維を得るのに適したポリエステル組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記した本発明の目的は、少なくとも一つのスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基をもつ化合物を共重合してなる芳香族ポリエステル（A）と酸化ジルコニウム粒子（B）からなるポリエステル組成物によって達成できる。

10 【0008】 本発明における少なくとも一つのスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基をもつ化合物を共重合してなる芳香族ポリエステル（A）とは、芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体（a）およびグリコール（b）およびスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基を少なくとも一つ有する化合物（c）を主成分とするものである。

【0009】 芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体（a）の具体例としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス（クロロフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸、そのエステル形成性誘導体としてテレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,2-ビス（クロロフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられ、なかでもテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルが好ましい。

【0010】 また、グリコール成分（b）としては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられ、なかでもエチレングリコールが好ましい。

【0011】 また、スルホン酸基またはスルホン酸金属塩基を少なくとも一つ有する化合物（c）としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体、5-リチウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体、5-ナトリウムスルホレゾルシンなどが挙げられ、中でも5-ナトリウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体、5-リチウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体が好ましい。

40 【0012】 なお、該化合物（c）の共重合量は、芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体100重量部に対して0.1~30重量部であると、発明の効果が十分発現し、また得られるポリエステルの結晶化特性が維持され、成形性が良好となるので好ましい。

【0013】 また、これらのポリエステルには共重合成分として、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、p-キシリレングリコールなどのジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸などのジカルボン酸成分、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多官能ジカルボン酸成分、p-オキシエトキ

シ安息香酸などのオキシカルボン酸成分などを共重合してもかまわない。

【0014】本発明における酸化ジルコニウム粒子は、例えば天然鉱物であるジルコサンドやバデライトから溶融によって不純物を飛散除去する方法（乾式法）や、アルカリ溶融後水洗により不純物を除去する方法（湿式法）などによって得られる。

【0015】本発明で使用する酸化ジルコニウム粒子の平均径は0.005～3 μm 、特に0.005～0.2 μm であるとフィルム製造時にフィルム破れが少なく、

フィルム表面粗さが低く、電気特性が良好であるため好ましい。

【0016】また、酸化ジルコニウム粒子の添加量としては、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.01～30重量部が好ましく、0.05～5重量部がさらに好ましい。

【0017】本発明の熱可塑性ポリエステル組成物は、例えば酸化ジルコニウム粒子を目的とするポリエステルの出発原料であるグリコール溶媒で混合攪拌して分散スラリーとし、熱可塑性ポリエステルの反応系に添加する製造方法などで得ることができる。なお、この際の処理方法は攪拌によらずとも、例えば超音波などによっても構わなく、またサンドグラインダなどの媒体型ミルを用いても構わない。ポリエステルへの配合にあたっては、上記した重合反応系に直接添加する方法以外にも、例えば酸化ジルコニウム粒子を溶融状態のポリエステルへ練り込む方法などでも可能である。前者の重合反応系に添加する際の添加時期は任意であるが、エステル交換反応*

濾圧上昇が2 kg/cm^2 未満	1級
2 kg/cm^2 以上5 kg/cm^2 未満	2級
5 kg/cm^2 以上10 kg/cm^2 未満	3級
10 kg/cm^2 以上	4級

2級以上を合格とした。

【0023】D. フィルム特性

(1) 表面粗さRa (μm)

得られたポリエステル組成物を通常の方法で二軸延伸フィルムとし、JIS B-0601に準じサーフコム表面粗さ計を用い、針径2 μm 、荷重70mg、測定基準長0.025mm、カットオフ0.08mmの条件下で中心線平均粗さ(Ra)を測定した。

【0024】(2) フィルム表面欠点

Eで作成したフィルムをアルミニウム蒸着し、微分干渉顕微鏡を用いて観察し、画像解析装置ルーゼックス500（日本レギュレーター製）で3 μm 以上の大きさの突起数をカウントした。評価基準は次のとおりとした。

良好：20個/ cm^2 未満

不良：20個/ cm^2 以上

【0025】(3) 耐摩耗性

テープ走行性試験機TBT-300〔（株）横浜システム研究所製〕を使用し、25℃、50RHの雰囲気

*前から重縮合反応の減圧開始前までの間が好ましい。後者の練り込みの場合は、粒子を乾燥してポリエステルに練り込む方法でも、スラリー状態で減圧しながら直接練り込む方法でも構わない。

【0018】さらに、本発明のポリエステルには、ポリエステルの製造時に通常用いられるリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの化合物の金属化合物触媒、着色防止剤としてのリン化合物、酸化ジルコニウム粒子以外の不活性粒子などを含んでいてもよい。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、得られたポリエステルの各特性値測定は次の方法に従って行なった。

【0020】A. 酸化ジルコニウム粒子の粒径

平均粒径は粒子の電子顕微鏡写真によって測定した50体積%の点にあたる粒子等価球直径により求めた。等価球直径とは粒子と同じ体積を有する球の直径である。

【0021】B. ポリマの極限粘度

o-クロロフェノールを溶媒として25℃にて測定した。

【0022】C. ポリマ濾圧

5 μm フィルタを装着した押出機でポリマを押出して、押出し量と濾圧の関係から単位濾過面積当たりの濾圧曲線を作成し、ポリマ組成物100g通過時の濾圧上昇(kg/cm^2 /ポリマ100g /フィルタ1 cm^2)から次のように判定した。

000回繰り返し走行させた後、ガイド部に付着した白色の削れ粉（白粉）を目視にて判定する。ここで、ガイド径は8mmφであり、ガイド材質はSUS27（表面粗度0.2S）、巻き付け角は180°、テープ走行速度は3.3cm/秒である。評価基準は次のとおりである。

1級：白粉発生量は非常に少ない。

2級：白粉発生量が少ない。

3級：白粉発生量がやや多い。

4級：白粉発生量が非常に多い。

【0026】実施例1

平均粒子径0.15 μm の酸化ジルコニウム粒子を10重量部、エチレングリコール90重量部を混合して常温下1時間ディゾルバーで攪拌処理し、酸化ジルコニウム/エチレングリコールスラリーを得た。

【0027】他方、ジメチルテレフタレート100重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル2重量

部、エチレングリコール70重量部に、触媒として酢酸マグネシウム0.06重量部を加えてエステル交換反応を行なった後、反応生成物に先に調製したスラリー2重量部と触媒の酸化アンチモン0.03重量部、および耐熱安定剤としてトリメチルホスフェート0.03重量部を加え、重縮合反応を行ない、固有粘度0.620のポリエチレンテレフタレート組成物を得た。

【0028】このポリマを用いて濾過性テストを行なった結果は、濾圧上昇が 1.5 kg/cm^2 (1級)であり、良好な濾過特性を有していた。

【0029】このポリエチレンテレフタレート組成物を290℃で熔融押し出し、その後90℃で縦横それぞれ3倍延伸し、さらにその後220℃で15秒熱処理し、厚さ15 μm のポリエチレンテレフタレート二軸延伸フィルムを得た。

【0030】このフィルムを評価したところ、 $R_a = 0.01 \mu\text{m}$ 、耐摩耗性評価1級であり、耐摩耗性に非常に優れたフィルムであった。また、フィルム表面欠点

は5個/ cm^2 で、良好な表面形態を有していた。

【0031】実施例2、3

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルの共重合量、含有する酸化ジルコニウム粒子の平均粒子径を変えて、実施例1と同様にしてポリエステルを重合し、さらにその二軸延伸フィルムを得た。表1にポリマ特性、フィルム特性を示した。得られたポリマの粒子分散性およびフィルムの耐摩耗性は良好であった。

【0032】比較例1～5

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを共重合したポリエステルの代りにホモポリマーを用いるとか、あるいは酸化ジルコニウム粒子の代りに他の粒子を用いるかした以外は、実施例1と同様にしてポリエステルならびに二軸延伸フィルムを得た。結果を表2に示した。しかしながら、粒子分散性と耐摩耗性を同時に満足するものは得られなかった。

【0033】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
粒子特性	粒子種	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム
	粒子径 (μm)	0.15	0.05	0.7
	添加量	0.20	0.40	0.15
ポリマ特性	共重合物	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル
	共重合量*	2	3	10
	極限粘度	0.620	0.610	0.620
	ポリマ濾圧評価	1 級	1 級	2 級
フィルム特性	表面粗さ (μm) R_a	0.010	0.009	0.025
	フィルム表面欠点評価	良 好	良 好	良 好
	耐摩耗性評価	1 級	1 級	2 級

*1 テレフタル酸ジメチル100重量部に対する重量部

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
	粒子種	酸化ジエチル	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン
粒子特性	粒子径 (μm)	0.15	0.20	0.20	0.15
	添加量	0.20	0.20	0.30	0.25
	共重合物	なし	なし	なし	5-ナトリウムスルホン化ジエチル
ポリマ特性	共重合量*	—	—	3	4
	極限粘度	0.620	0.620	0.615	0.620
	ポリマ純度評価	3 級	2 級	3 級	1 級
フィルム特性	表面粗さ (μm) R _a	0.012	0.015	0.018	0.010
	フィルム表面欠点評価	不良	不良	不良	良好
	耐摩耗性評価	2 級	3 級	4 級	4 級

*1 テレフタル酸ジメチル100重量部に対する重量部

【0034】

【発明の効果】本発明のポリエステル組成物は、成形工程におけるポリマフィルタの目詰りがなく、しかもフィ

40 ルムなどの成形物にした場合に耐摩耗性に優れた効果を発揮する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年3月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フィルムあるいは繊維を製造するための改良されたポリエステル組成物に関す

る。

【0002】さらに詳しくは、ポリマ中での酸化ジルコニウム粒子の分散性に優れたフィルムあるいは繊維を得るのに適したポリエステル組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】一般に熱可塑性ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは優れた力学特性を有しており、フィルム、繊維などの成形品として広く用いられている。通常、該ポリエステルは、成形品に易滑性を付与する目的でポリエステル中に不活性無機粒子を含有せしめ、成形品の表面に凹凸を付与する方法が行なわれている。このような不活性無機粒子としては種々あるが、一般に不活性無機粒子は該ポリエステルとの親和性に欠け、耐摩耗性に劣るといった問題があった。

【0004】従来からこの問題を解決すべく、粒子の表面処理の検討がなされており、例えば、特開昭63-221158号公報や特開昭63-280763号公報（コロイダルシリカ粒子表面をグリコール基で改質する）、特開昭63-312345号公報（コロイダルシリカ粒子表面をカップリング剤で改質する）、特開昭62-235353号公報（炭酸カルシウム粒子をリン化合物で表面処理する）などが提案されている。

【0005】しかしながら、このような公知の方法をもってしても、磁気テープのように繰り返し摩擦使用されるような場合は、粒子の脱落を生じ、いまだ不十分である。また、もう一つの問題点として、ポリエステル中に不活性無機粒子を添加する方法は、該粒子がポリエステル中で凝集してしまうという問題があった。ポリエステルの成形時には、該ポリエステルのポリマフィルタで濾過することにより、粗大粒子、凝集粒子などを除去することが一般的に行なわれているが、ポリエステル中の凝集粒子が多く存在する場合、該ポリマフィルタの寿命が短くなり、生産性を著しく低下させる結果となる。さらに、例えば該ポリマフィルタで除去しきれない凝集粒子がフィルム中に存在した場合、フィルム表面に粗大突起が形成され、コンデンサ用フィルムにおいては電気特性に悪影響を及ぼしたり、磁気テープ用フィルムにおいてはドロップアウトを引き起す原因となり、フィルム品質を損ねてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した従来技術の問題点を解決し、耐摩耗性および粒子の分散性に優れたフィルムあるいは繊維を得るのに適したポリエステル組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、少なくとも一つのスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基をもつ化合物を共重合してなる芳香族ポリエステル(A)と酸化ジルコニウム粒子(B)からなるポリエステル組成物によって達成できる。

【0008】本発明における少なくとも一つのスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基をもつ化合物を共重合してなる芳香族ポリエステル(A)とは、芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体(a)およびグリコール(b)およびスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基を少なくとも一つ有する化合物(c)を主成分とするものである。

【0009】芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体(a)の具体例としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、そのエステル形成性誘導体としてテレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,2-ビス(クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられ、なかでもテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルが好ましい。

【0010】また、グリコール成分(b)としては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられ、なかでもエチレングリコールが好ましい。

【0011】また、スルホン酸基またはスルホン酸金属塩基を少なくとも一つ有する化合物(c)としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体、5-リチウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体、5-ナトリウムスルホレゾルシンなどが挙げられ、中でも5-ナトリウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体、5-リチウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0012】なお、該化合物(c)の共重合量は、芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体100重量部に対して0.1~30重量部であると、発明の効果が十分発現し、また得られるポリエステルの結晶化特性が維持され、成形性が良好となるので好ましい。

【0013】また、これらのポリエステルには共重合成分として、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、p-キシリレングリコールなどのジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸などのジカルボン酸成分、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多官能ジカルボン酸成分、p-オキシエトキシ安息香酸などのオキシカルボン酸成分などを共重合してもかまわない。

【0014】本発明における酸化ジルコニウム粒子は、通常、天然に産するジルコニウム鉱石、すなわちジルコン砂やバドデリ石などから得ることができる。その製法は、例えば上述のジルコン砂を溶融し、オキシ塩化ジルコニウムを経て、水酸化ジルコニウムの焼成により得る方法などが挙げられる。

【0015】本発明で使用する酸化ジルコニウム粒子の

平均径は0.005~3 μm 、特に0.005~0.2 μm であるとフィルム製造時にフィルム破れが少なく、フィルム表面粗さが低く、電気特性が良好であるため好ましい。

【0016】また、酸化ジルコニウム粒子の添加量としては、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.01~30重量部が好ましく、0.05~5重量部がさらに好ましい。

【0017】本発明の熱可塑性ポリエステル組成物は、例えば酸化ジルコニウム粒子を目的とするポリエステルの出発原料であるグリコール溶媒で混合攪拌して分散スラリーとし、熱可塑性ポリエステルの反応系に添加する製造方法などで得ることができる。なお、この際の処理方法は攪拌によらずとも、例えば超音波などによっても構わなく、またサンドグラインダなどの媒体型ミルを用いても構わない。ポリエステルへの配合にあたっては、上記した重合反応系に直接添加する方法以外にも、例えば酸化ジルコニウム粒子を溶融状態のポリエステルへ練り込む方法などでも可能である。前者の重合反応系に添加する際の添加時期は任意であるが、エステル交換反応前から重縮合反応の減圧開始前までの間が好ましい。後者の練り込みの場合は、粒子を乾燥してポリエステルに練り込む方法でも、スラリー状態で減圧しながら直接練り込む方法でも構わない。

【0018】さらに、本発明のポリエステルには、ポリエステルの製造時に通常用いられるリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの化合物の金属化合物触媒、着色防止剤としてのリン化合物、酸化ジルコニウム粒子以外の不活性粒子などを含んでもよい。本発明の酸化ジルコニウム粒子以外の不活性粒子として*

濾圧上昇が2 kg/cm^2 未満	1級
2 kg/cm^2 以上5 kg/cm^2 未満	2級
5 kg/cm^2 以上10 kg/cm^2 未満	3級
10 kg/cm^2 以上	4級

2級以上を合格とした。

【0024】D. フィルム特性

(1) 表面粗さRa (μm)

得られたポリエステル組成物を通常の方法で二軸延伸フィルムとし、JISB-0601に準じサーフコム表面粗さ計を用い、針径2 μm 、荷重70mg、測定基準長0.025mm、カットオフ0.08mmの条件下で中心線平均粗さ(Ra)を測定した。

【0025】(2) フィルム表面欠点

Eで作成したフィルムをアルミニウム蒸着し、微分干渉顕微鏡を用いて観察し、画像解析装置ルーゼックス500(日本レギュレーター製)で3 μm 以上の大きさの突起数をカウントした。評価基準は次のとおりとした。

良好: 20個/ cm^2 未満

不良: 20個/ cm^2 以上

*は、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、リン酸カルシウムなどの無機粒子、シリコン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、エチルビニルベンゼンージビニルベンゼン共重合体などの架橋高分子粒子、あるいはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一種とリンを構成成分の一部とするポリエステル重合反応系で析出させた、いわゆる内部粒子などの不活性粒子が挙げられる。

【0019】これらの粒子の粒子径は本発明の酸化ジルコニウム粒子よりも大きいことが好ましく、0.1~2 μm が好ましい。また、添加量は熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.005~10重量部が好ましい。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、得られたポリエステルの各特性値測定は次の方法に従って行なった。

【0021】A. 粒子の粒径

平均粒径は粒子の電子顕微鏡写真によって測定した50体積%の点にあたる粒子等価球直径により求めた。等価球直径とは粒子と同じ体積を有する球の直径である。

【0022】B. ポリマの極限粘度

o-クロロフェノールを溶媒として25℃にて測定した。

【0023】C. ポリマ濾圧

5 μm フィルタを装着した押出機でポリマを押出して、押出し量と濾圧の関係から単位濾過面積当たりの濾圧曲線を作成し、ポリマ組成物100g通過時の濾圧上昇(kg/cm^2 /ポリマ100g/フィルタ1 cm^2)から次のように判定した。

【0026】(3) 耐摩耗性

テープ走行性試験機TBT-300〔(株)横浜システム研究所製〕を使用し、25℃、50RHの雰囲気中で2000回繰り返し走行させた後、ガイド部に付着した白色の削れ粉(白粉)を目視にて判定する。ここで、ガイド径は8mmφであり、ガイド材質はSUS27(表面粗度0.2S)、巻き付け角は180°、テープ走行速度は3.3cm/秒である。評価基準は次のとおりである。

1級: 白粉発生量は非常に少ない。

2級: 白粉発生量が少ない。

3級: 白粉発生量がやや多い。

4級: 白粉発生量が非常に多い。

【0027】実施例1

平均粒子径0.15 μm の酸化ジルコニウム粒子を10重量部、エチレングリコール90重量部を混合して常温下1時間ディゾルバーで攪拌処理し、酸化ジルコニウム/エチレングリコールスラリーを得た。

【0028】他方、ジメチルテレフタレート100重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル2重量部、エチレングリコール70重量部に、触媒として酢酸マグネシウム0.06重量部を加えてエステル交換反応を行なった後、反応生成物に先に調製したスラリー2重量部と触媒の酸化アンチモン0.03重量部、および耐熱安定剤としてトリメチルホスフェート0.03重量部を加え、重縮合反応を行ない、固有粘度0.620のポリエチレンテレフタレート組成物を得た。

【0029】このポリマを用いて濾過性テストを行なった結果は、濾圧上昇が1.5 kg/cm^2 (1級)であり、良好な濾過特性を有していた。

【0030】このポリエチレンテレフタレート組成物を290℃で溶融押出しし、その後90℃で縦横それぞれ3倍延伸し、さらにその後220℃で15秒熱処理し、厚さ15 μm のポリエチレンテレフタレート二軸延伸フィルムを得た。

【0031】このフィルムを評価したところ、 $Ra = *$

*0.01 μm 、耐摩耗性評価1級であり、耐摩耗性に非常に優れたフィルムであった。また、フィルム表面欠点は5個/ cm^2 で、良好な表面形態を有していた。

【0032】実施例2～5

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルの共重合量、含有する酸化ジルコニウム粒子の平均粒子径あるいは併用粒子を変える以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを重合し、さらにその二軸延伸フィルムを得た。表1、2にポリマ特性、フィルム特性を示した。得られたポリマの粒子分散性およびフィルムの耐摩耗性は良好であった。

【0033】比較例1～5

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを共重合したポリエステルの代りにホモポリマーを用いるとか、あるいは酸化ジルコニウム粒子の代りに他の粒子を用いるかした以外は、実施例1と同様にしてポリエステルならびに二軸延伸フィルムを得た。結果を表3に示した。しかしながら、粒子分散性と耐摩耗性を同時に満足するものは得られなかった。

【0034】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
粒子特性	粒子種	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム
	粒子径 (μm)	0.15	0.05	0.7
	添加量	0.20	0.40	0.15
ポリマ特性	共重合物	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル
	共重合量*	2	3	10
	極限粘度	0.620	0.610	0.620
	ポリマ濾圧評価	1 級	1 級	2 級
フィルム特性	表面粗さ (μm) Ra	0.010	0.009	0.025
	フィルム表面欠点評価	良 好	良 好	良 好
	耐摩耗性評価	1 級	1 級	2 級

*1 テレフタル酸ジメチル100重量部に対する重量部

【表2】

		実施例4	実施例5
粒子特性1	粒子種	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム
	粒子径 (μm)	0.30	0.40
	添加量	0.30	0.40
粒子特性2	粒子種	炭酸カルシウム	エチルビニルベンゼン- ジビニルベンゼン共重合 体粒子
	粒子径 (μm)	0.60	0.60
	フィルムへの添加量	0.10	0.10
ポリマ特性	共重合物	5-ナトリウムス ルホイソフタル酸 ジメチル	5-ナトリウムス ルホイソフタル酸 ジメチル
	共重合量*1	1	1
	極限粘度	0.610	0.620
	ポリマ濾圧評価	2級	2級
フィルム特性	表面粗さRa (μm)	0.018	0.017
	フィルム表面欠点評価	良好	良好
	耐摩耗性評価	1級	1級

*1 テレフタル酸ジメチル100重量部に対する重量部

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
	酸化ジルコニウム	酸化チタン	カオリン	酸化チタン	カオリン
粒子特性	粒子種				
	粒子径 (μm)	0.15	0.20	0.20	0.15
	添加量	0.20	0.20	0.30	0.25
ポリマ特性	共重合物	なし	なし	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル
	共重合量*	—	—	3	4
	極限粘度	0.620	0.620	0.615	0.620
フィルム特性	ポリマ総圧評価	3 級	2 級	3 級	1 級
	表面粗さ (μm) R_a	0.012	0.015	0.018	0.010
	フィルム表面欠点評価	不良	不良	不良	良好
	耐摩耗性評価	2 級	3 級	4 級	3 級

*1 テレフタル酸ジメチル100重量部に対する重量部

【0035】

【発明の効果】本発明のポリエステル組成物は、成形工程におけるポリマフィルタの目詰りがなく、しかもフィ

ルムなどの成形物にした場合に耐摩耗性に優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

D 01 F 6/92

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 1 M 7199-3B

Q 7199-3B